

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公告

⑫特許公報(B2)

昭57-56373

⑬Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和57年(1982)11月29日

B 01 J 23/88

6674-4G

発明の数 1

27/02

7059-4G

35/10

7624-4G

//C 07 C 120/14

7731-4H

121/32

7731-4H

(全11頁)

1

2

⑯流動床反応器で使用するアクリロニトリル製造用触媒

⑰特 願 昭53-128406

⑱出 願 昭53(1978)10月20日

⑲公 開 昭55-56839

⑳昭55(1980)4月26日

㉑発 明 者 梅村純郎

宇部市大字小串1978番地の5字部

興産株式会社中央研究所内

㉒発 明 者 大段恭二

宇部市大字小串1978番地の5字部

興産株式会社中央研究所内

㉓発 明 者 日高幹雄

宇部市大字小串1978番地の5字部

興産株式会社中央研究所内

㉔発 明 者 蔵藤敏雄

宇部市大字小串1978番地の5字部

興産株式会社中央研究所内

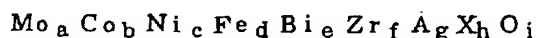
㉕出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1丁目12番32号

⑳特許請求の範囲

1 流動床反応器でプロピレンをアンモオキシデーションしてアクリロニトリルを製造するための担体に担持させたモリブデン、コバルト、鉄、ビスマス、ジルコニウム、アルカリ金属および酸素を含有する触媒において、

触媒が、 SiO_2 として40～60重量%のシリカと60～40重量%の次の一般組成式、



(この式で、Moはモリブデン、Coはコバルト、Niはニッケル、Feは鉄、Biはビスマス、Zrはジルコニウム、Aはアルカリ金属、Xはチタン、テルル、バナジウム、マンガン、クロム、タング

ステンおよびスズよりなる群から選択された1種以上の元素およびOは酸素を示し、添字のa、b、c、d、e、f、g、hおよびiは原子数を示し、aを10と固定すると、bは2～8、cは0～8、ただしb+c=2～10、dは0.1～7、eは0.1～3、fは0.1～4、gは0.01～1、hは0～5でiは酸素以外の前記各元素の原子値からおのずと定まる値で、通常32.5～78.5の値をとる。]

10 で表わされる組成物とからなっており、その表面に細孔を有し、平均細孔半径が150～500Å、全細孔容積が0.2～0.5cc/gで、比表面積が30～60m²/gであることを特徴とする流動床反応器で使用するアクリロニトリル製造用触媒。

2 一般組成式のAがカリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選択された1種以上のアルカリ金属である特許請求の範囲第1項記載の流動床反応器で使用するアクリロニトリル製造用触媒。

20 発明の詳細な説明

この発明は、流動床反応器でプロピレンをアンモオキシデーションしてアクリロニトリルを製造する際に使用するアクリロニトリル製造用触媒に関するものである。

さらに詳しくは、この発明は、アクリロニトリルを高収率で製造することができる耐摩耗性の改良された流動床反応器で使用するアクリロニトリル製造用触媒に関するものである。

従来、固定床反応器、流動床反応器などでプロピレンをアンモオキシデーションしてアクリロニトリルを製造する方法はよく知られており、その際に使用する触媒についても特公昭36-5870号公報(USP. 2904580)においてリンモリブデン酸ビスマス(P-Mo-Bi-O)系触媒が提案されて以来、多数の触媒が提案されている。例えば、特公昭48-43096号公報(USP. 3766092)には、Mo-Bi-Fe-Co-

3

Na、K-P-O 系触媒、特公昭51-33888号公報(GB.1319190)には、Mo-Bi-Fe-P、As-Ni-Co (アルカリ金属、Ta、Nb、希土類金属) O系触媒、特開昭47-17718号公報には、(アルカリ金属)(Ni、Co) (P、As) 周期律表II AおよびII Bの元素-Fe-Bi-Mo-O 系触媒、特開昭50-25528号公報(GB.1478621)には、Ge、Sn、Cu、Ag、Cr、Ru、Ti、W、Be、B、Ga、In、Mn、Sb、Th、Zr、Y 10 -アルカリ金属-Ni、Co-Fe-Bi-Mo-O系触媒などが提案されている。

しかしながら従来提案されている触媒を使用して、流動床反応器でプロピレンのアンモオキシデーションを行なった場合は、一般的に触媒粒子の 15 摩耗損失が著しく、またアクリロニトリルの収率も固定床でアンモオキシデーションした場合よりもはるかに低い。特にモリブデンおよびビスマスを含む成分とする触媒は、モリブデンが反応中に昇華逃散し、活性および選択性が悪くなるだけでなく、経時的な物性変化がみられ、触媒粒子の膨脹によつて、耐摩耗性が著しく損われ、触媒寿命も短いという難点がある。

また、従来提案されているモリブデン、ビスマス、鉄およびコバルト(ニッケル)を必須成分と 25 して含有する触媒の中には比較的高いアクリロニトリル収率を与えるものもあるが、流動床反応器で使用了した場合の触媒粒子の耐摩耗性およびアクリロニトリル収率は十分とはいえず、また比較的高い反応温度を必要としたり、比較的に長い接触時 30 間を必要としたりするという難点があつた。

また特公昭47-18722号公報、特公昭47-18723号公報、特公昭52-10431号公報などには、耐摩耗性の改良されたアンチモンを含有する触媒やタングステンと鉄、コバルト、 35 ニッケル、マンガンなどを含有する触媒についての提案がなされているが、流動床反応器でのプロピレンのアンチモンオキシデーションにおけるアクリロニトリル収率はそれほど高くない。

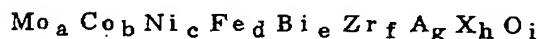
この発明者らは、(1)前述した従来公知のアクリ 40 ロニトリル製造用触媒の難点を改良することができ、(2)比較的低い反応温度および短い接触時間で高収率でアクリロニトリルを製造することができ、(3)耐摩耗性のすぐれた流動床反応器でプロピ

4

レンをアンモオキシデーションしてアクリロニトリルを製造するための触媒を開発することを目的として鋭意研究を行なつた結果、少なくともモリブデン、コバルト、鉄、ビスマス、ジルコニウム、アルカリ金属および酸素を含有する触媒のなかにこの発明の目的を達成できる触媒があることを知り、この発明に到達した。

この発明は、流動床反応器でプロピレンをアンモオキシデーションしてアクリロニトリルを製造するための担体に担持させたモリブデン、コバルト、鉄、ビスマス、ジルコニウム、アルカリ金属および酸素を含有する触媒において、

触媒が、 SiO_2 として40~60重量%好ましくは45~55重量%のシリカと60~40重量%好ましくは55~45重量%の次の一般組成式、



[この式で、Moはモリブデン、Coはコバルト、Niはニッケル、Feは鉄、Biはビスマス、Zrはジルコニウム、Aはアルカリ金属、好ましくはカリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選択された1種以上のアルカリ金属、Xはチタン、テルル、バナジウム、マンガン、クロム、タングステンおよびスズよりなる群から選択された1種以上の元素およびOは酸素を示し、添字のa、b、c、d、e、f、g、hおよびiは原子数を示し、aを10と固定すると、bは2~8、好ましくは4~7、cは0~8、好ましくは0~7、ただしb+c=2~10、好ましくは4~7、dは0.1~7、好ましくは0.5~3、eは0.1~3、好ましくは0.5~2、fは0.1~4、好ましくは0.15~2、gは0.01~1、好ましくは0.03~0.3、hは0~5、好ましくは0~2でiは酸素以外の前記各元素の原子価からおのずと定まる値で、通常32.5~78.5の値をとる。]で表わされる組成物とからなつており、その表面に細孔を有し、平均細孔半径が150~500Å、好ましくは200~400Å、全細孔容積が0.2~0.5cc/g、好ましくは0.3~0.45cc/gで、比表面積が30~60m²/g、好ましくは35~55m²/gであることを特徴とする流動床反応器で使用するアクリロニトリル製造用触媒に関するものである。

5

この明細書において、平均細孔半径(\AA)および全細孔容積(cc/g)は、水銀圧入法、詳しくはデイトラメーター(膨脹計)に試料(触媒) 0.5gを入れ、真空ポンプで 2×10^{-2} mmHg以下に脱気した後、水銀を注入し、次いでデイトラメーターをオートクレーブに装填し、常圧から徐々に1500 kg/cm²(ゲージ)まで圧力をかけて水銀液面の底下を追跡し、圧力と水銀液面の変化(水銀の体積の減少)から細孔分布を測定し、平均細孔半径および全細孔容積を求める方法、で測定した値である。また比表面積(m^2/g)は、窒素ガス吸着方法によるBET法で測定、算出した値である。

この発明においては、触媒を構成する各成分元素の割合(触媒組成)と触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積が特に重要であり、これらのいずれかでも前記範囲外になるとこの発明の目的を達成することが困難になつてくる。例えば、触媒が前記一般組成式において、モリブデン10原子に対しコバルト(Co)が8原子よりも多いものであると、アクリロニトリルの選択率が低く、耐摩耗性も悪い。またコバルトが2原子よりも少ないものであるとプロピレンの反応率が低い。またコバルト(Co)とともにニッケル(Ni)を含有させてもよいが、コバルトの原子数とニッケルの原子数とを加えたものが、モリブデン10原子に対して2原子よりも少ないとプロピレンの反応率が、また10原子よりも多いとアクリロニトリルの選択率が低い。またモリブデン10原子に対して鉄(Fe)が0.1原子より少なかつたり、7原子より多くても耐摩耗性の低下は特に認められないが、プロピレンの反応率およびアクリロニトリルの選択率はともに低く、少なすぎる場合は特にアクリロニトリルの選択率の低下が著しく、多すぎる場合はプロピレンの反応率の低下が著しい。またモリブデン10原子に対してビスマス(Bi)が0.1原子より少なくても耐摩耗性の低下は認められないが、少なすぎるとプロピレンの反応率が低く、またビスマスが3原子よりも多いと、耐摩耗性の低下が著しく、アクリロニトリルの選択率および収率も低いだけでなく、触媒製造工程におけるスラリー(触媒を構成する各成分元素を含有するスラリーを噴霧乾燥して触媒を製造する工程におけるスラリー)の性状が噴霧乾燥に適しないもの

6

になつてしまう。またモリブデン10原子に対してジルコニウム(Zr)が0.1原子より少なかつたり、4原子よりも多いと特にアクリロニトリルの選択率が低くなり、アクリロニトリルの収率も悪い。またモリブデン10原子に対してA成分であるアルカリ金属が0.01原子より少ない場合はアクリロニトリルの選択率が若干低下し、1原子よりも多い場合はアクリロニトリルの選択率は向上するが、プロピレンの反応率が低くなるため、アクリロニトリルの収率は悪く、また耐摩耗性も低下し、またアクロレインの副生量が増加する。またモリブデン10原子に対してX成分であるチタン、テルル、バナジウム、マンガン、クロム、タングステンおよびスズなどが5原子よりも多いと、一般に耐摩耗性およびアクリロニトリルの収率が低い。前記X成分は1種でも複数種でもこの発明の目的を達成できる。

また、触媒が前記一般組成式で表わされるものであつても、触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積が前記範囲を外れると、プロピレンの反応率が低下したり、アクリロニトリルの選択率が低下したり、また耐摩耗性が低下したりして結局この発明の目的を達成することが困難になる。また触媒中のシリカが SiO_2 として40重量%よりも少ないと耐摩耗性が十分でなく、60重量%よりも多くなるとプロピレンの反応率とアクリロニトリルの選択率、特にアクリロニトリルの選択率が低くなるので適当ではない。

この発明の流動床反応器で好適に使用される。アクリロニトリル製造用触媒は、次の触媒製造方法で製造することができる。

触媒が SiO_2 として40~60重量%のシリカと60~40重量%の前記一般組成式で表わされる組成物とからなるような割合でシリカゾルおよび前記一般組成式の触媒を構成する各成分元素を含有する化合物を、水の存在下で30~70℃、好ましくは40~60℃で混合し、前記温度に保持されたpH値が4以下、好ましくは2以下のスラリーを調製し、スラリーを噴霧乾燥して微小粒子、好ましくは40~80 μ 、特に50~70 μ の平均径を有する微小粒子にした後、酸素含有ガス雰囲気下で500~700℃、好ましくは550~650℃で焼成すると表面に細孔を有する目的とする触媒が得られる。焼成時間は一般に

7

は1〜30時間、好ましくは5〜15時間が適当である。

前記触媒の製造方法において、各成分元素を含有する化合物としては、一般に知られている各成分元素の硝酸塩、アンモニウム塩、炭酸塩、有機酸塩、塩酸塩などの塩や酸化物のいずれでも使用できるが、噴霧乾燥に最も適した性状のスラリーを調製するためにはできるだけ水、硝酸、アンモニア水などに可溶性のもの、特に可溶性であつて、焼成時に熱分解するものを使用するのが好ましい。10 好ましい各成分元素を含有する化合物の具体例としては、例えばモリブデン酸アンモニウム、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸第二鉄、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸セシウム、(酸化)硝酸ジルコニウム、硝酸マンガン、硝酸クロム、15 メタバナジン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウムなどの硝酸塩やアンモニウム塩などを挙げることができる。また各成分元素を含有する化合物はあらかじめ水、硝酸、アンモニア水などに溶解させて使用するのが好ましい。各成分元素を含有する化合物、好ましくは各成分元素を含有する化合物の溶液およびシリカゾルを混合するにあつての混合順序は特に制限されないが、シリカゾルはpH値が4以下、好ましくは2以下に調整された各成分元素を含有する化合物の溶液25 または混合溶液に添加混合するのがよい。シリカゾルを混合するときのpH値が大きすぎるとスラリー中に凝固物が生じ、噴霧乾燥に適さなくなる。

また前記触媒の製造方法において、混合温度が30℃よりも低いと各成分元素を含有する化合物30 の溶解度が低く、噴霧乾燥に適したスラリーの調製が困難になり、噴霧乾燥によつて得られる微小粒子の粒径のバラツキが大きくなる。また混合温度が70℃よりも高いと噴霧乾燥によつて得られた微小粒子を焼成するときに粒子同志の固結が生35 じ易いだけでなく、焼成によつて得られる触媒の平均細孔半径がこの発明の範囲外のものになり易く、また低いアクリロニトリル収率しか示さないような触媒になつてしまうので適当ではない。またスラリーのpH値が4よりも大きくなると、40 pH値が大きくなるに従つてスラリーの性状が噴霧乾燥に適さなくなり、また得られる触媒の形状も歪になつたりして形状的な欠陥が生じ、耐摩耗性の悪い触媒になつてしまうので適当ではない。

8

またスラリー濃度は15〜35重量%、好ましくは20〜30重量%が適当である。スラリー濃度が低すぎると多量の水分を蒸発させるための熱が必要となり、またスラリー濃度が高すぎると噴霧乾燥に適しない。またスラリーは前記30〜70℃、好ましくは40〜60℃、pH値4以下、好ましくは2以下で1〜30時間、好ましくは2〜10時間攪拌熟成するのが適当である。pH値の調整には硝酸、アンモニア水などを適宜使用する5 のがよい。またスラリーの噴霧乾燥は、従来公知の例えば回転円盤型、ノズル型などの噴霧乾燥装置を使用し、常法に従つて行ない、スラリーを微小粒子、好ましくは40〜80μ、特に50〜70μの平均径を有する微小粒子にする。

また前記触媒の製造方法において、スラリーの噴霧乾燥によつて得られた微小粒子は、酸素含有ガス、一般には空気雰囲気下で、前記温度で焼成するが、焼成温度が低すぎると、特にアクリロニトリルの選択率が低く、高すぎるとプロピレンの反応率が低い値しか示さない触媒になつてしまうので適当でない。

この発明の流動床反応器で好適に使用されるアクリロニトリル製造用触媒の製造方法は前記のとおりであるが、より具体的に好ましい製造方法の1例を次に示す。

- (A) 所定量のモリブデン酸アンモニウムを所定量の温水に溶解させ、所定の温度に保持した溶液(A)を調製する。
- (B) 所定量の硝酸コバルト、硝酸第二鉄および硝酸カリウムを所定量の温水に溶解させ、所定の温度に保持した溶液(B)を調製する。
- (C) 所定量の硝酸ビスマスおよび酸化硝酸ジルコニウムを所定量の希硝酸に溶解させ、所定の温度に保持した溶液(C)を調製する。
- (D) 所定量のシリカゾルを所定の温度に保持する(D)。

これら(A)〜(D)を30〜70℃、好ましくは40〜60℃で混合してpH値が4以下、好ましくは2以下のスラリーを調製する。(A)〜(D)の混合順序は特に制限されないが、(D)はpH値が前記以下に調整されている(A)、(B)および(C)を混合して生じたスラリーあるいは(B)および/または(C)の(混合)溶液に添加混合するのが好ましい。pH値の調整は適宜硝酸、アンモニア水などを使用して行なう。

次いで前記温度および pH 値にスラリーを保持して、これを噴霧乾燥し、所定の微小粒子にした後、微小粒子を酸素含有ガス雰囲気下で 500～700℃、好ましくは 550～650℃ で焼成すると表面に細孔を有する目的とするモリブデン、コバルト、ビスマス、ジルコニウム、カリウムおよび酸素からなるシリカ担体に担持された触媒が得られる。

この発明のアクリロニトリル製造用触媒を使用して流動床反応器でプロピレンのアンモオキシゲーションを行なうにあつて、反応温度は 380～500℃、好ましくは 410～470℃ が適当である。反応圧力は一般には常圧であるが、低度の加圧下であつてもよい。接触時間は 1～10 秒、好ましくは 3～6 秒が適当である。流動床反応器に供給する原料ガスの組成は、プロピレン 1 モルに対して酸素が 1～4 モル、好ましくは 1.5～3 モルで、アンモニアはプロピレン 1 モルに対して 0.5～2 モル、好ましくは 0.8～1.2 モルである。*

※プロピレン、酸素、アンモニアなどは特に高純度である必要はない。酸素は純酸素を窒素で希釈して使用してもよいが、一般には空気を使用するのが経済的で便利である。また固定床反応器で反応を行なう場合に原料ガス一般に添加している水蒸気はあえて添加混合する必要はないが、添加した方がアクリロニトリルの選択率が向上するので流動床反応器で反応を行なう場合も添加した方がよい。

この発明のアクリロニトリル製造用触媒の粒径は、一般には 40～80 μ、好ましくは 50～70 μ であり、この発明の触媒によると従来の流動床反応器用のアクリロニトリル製造用触媒の難点が著しく改善される。

次に実施例および比較例を示し、この発明をさらに詳細に説明する。

各例において、プロピレンの反応率(%)、アクリロニトリルの選択率(%)およびアクリロニトリルの収率(%)は次の定義に従う。

$$\text{プロピレンの反応率}(\%) = \frac{\text{消費プロピレンのモル数}}{\text{供給プロピレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{アクリロニトリルの選択率}(\%) = \frac{\text{生成したアクリロニトリルのモル数}}{\text{消費プロピレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{アクリロニトリルの収率}(\%) = \frac{\text{生成したアクリロニトリルのモル数}}{\text{供給プロピレンのモル数}} \times 100$$

また各例において、触媒の平均細孔半径(Å)および全細孔容積(cc/g)は、水銀圧入法(CARLO ERBA 社製ポロシメーター)で測定した値で、比表面積(m²/g)は窒素ガス吸着方法による BET 法(湯浅電池株式会社製比表面積測定装置)で測定、算出した値である。

また各例において、摩耗損失(%)は、流動接触分解触媒の試験法として知られているテスト、メソッド、フォー、シンセティック、クラッキング、キャタリスト(Test Method For Synthetic Cracking Catalysts)、アメリカンサイアナミッド社、6/31-4m-1/57 記載の方法に準じて行なつた値であり、次の定義に従う。

$$\text{摩耗損失}(\%) = \frac{B}{C-A} \times 100$$

(この式において、A は 0～5 時間に摩耗逃散した触媒の重量(g)、B は 5～20 時間に摩耗逃散した触媒の重量(g)で、C は試験に供した触媒の重量(g)であり、C は 50 g とした。)

実施例 1

約 50℃ の温水 96.6 ml にモリブデン酸アンモニウム[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] 59.23 g を溶解させ、50℃ に溶液の温度を保持した。……(A 液)

約 50℃ の温水 64.3 ml に硝酸コバルト[Co(NO₃)₂·6H₂O] 58.5.8 g、硝酸第二鉄[Fe(NO₃)₃·9H₂O] 135.5 g および硝酸カリウム[KNO₃] 2.375 g を溶解させ、50℃ に溶液の温度を保持した。……(B 液)
水 48.7 ml と 60% 硝酸 90 ml とを混合した希

11

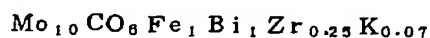
硝酸に硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕
16.27gおよび酸化硝酸ジルコニウム
〔 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〕22.42gを溶解
させ、50℃に溶液の温度を保持した。……
(C液)

SiO_2 として30重量%含有するシリカゾル
2500gを加温して、これを50℃に保持した
……(D液)

次いで前記温度に保持して、B液とC液とを混
合し、この混合液をA液に攪拌下に滴下してpH
値が1以下のA、B、およびC液の混合溶液を調
製した後、D液を加え、2時間、50℃の温度に
保持して攪拌、熟成して温度50℃、pH値が1
以下のスラリーを得た。

スラリーは前記温度およびpH値を保持して、
これをホモジナイザーにより均一化して、回転円
盤型の噴霧乾燥装置を使用して常法で噴霧乾燥
して微小粒子とした後、230℃で16時間乾燥し
た。次いで微小粒子は、これを焼成炉に入れ、空
気雰囲気下、100℃/hrの昇温速度で加熱し、
600℃で10時間焼成して平均粒径60μの表
面に細孔を有する触媒を得た。

このようにして得られた触媒の組成(原子比、
ただし酸素は省略、以下同様)は、



で、シリカを SiO_2 として50重量%含有する。
また触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表
面積は第1表に示す。

次いで、前記触媒150mlを内径36mmφの流
動床反応器に投入し、プロピレン：アンモニア：
空気：水蒸気のモル比が1：1.14：12.06：※

12

※1の混合ガスを1922.3ml/minの流量で流し、
接触時間4.68秒、反応温度440℃でアンモオ
キシデーション反応を行なった。

アンモオキシデーションの結果および触媒の摩
耗損失は、第2表に示す。

実施例 2～6

混合溶液およびスラリー調製の温度を40℃
(実施例2)および60℃(実施例3)にかえた
ほかは実施例1と同様の条件で、またシリカゾル
の使用量を完成触媒中に SiO_2 として45重量%
含有するようにかえた(実施例4)ほかは実施例
1と同様の条件で、また焼成温度を560℃(実
施例5)および650℃(実施例6)にかえたほ
かは実施例1と同様の条件で、表面に細孔を有す
る触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積
は、第1表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデ
ーション反応を行なった結果および触媒の摩耗損失
は第2表に示す。

実施例 7

B液とC液との混合液にD液を加え、次いでA
液を滴下混合したほかは、すなわち混合順序をか
えたほかは実施例1と同様の条件で表面に細孔を
有する触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面
積は第1表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデ
ーション反応を行なった結果および摩耗損失は第2
30表に示す。

なお第1表中および第9表中の SiO_2 含有量
(重量%)は、完成触媒中のシリカを SiO_2 に換
算したものである。

第 1 表

実施例	触 媒 の 組 成 (原子比、酸素省略)	SiO_2 含 有量 (重量%)	スラリー 調製温度 (℃)	焼成温 度 (℃)	平均細 孔半径 (Å)	全細孔容 積 (cc/g)	比表面積 (m^2/g)
1	$\text{M}_{1.0}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}$	50	50	600	254	0.357	49.3
2	"	50	40	600	251	0.335	53.2
3	"	50	60	600	247	0.370	46.5
4	"	45	50	600	293	0.375	43.5
5	"	50	50	560	232	0.311	56.2
6	"	50	50	650	275	0.421	45.6
7	"	50	50	600	239	0.380	53.5

第 2 表

実施例	プロピレンの反応率 (%)	アクリロニトリルの選択率 (%)	アクリロニトリルの収率 (%)	摩耗損失 (%)
1	97.4	85.4	83.2	0.35
2	97.2	85.5	83.1	0.97
3	97.0	85.5	82.9	1.41
4	97.2	86.1	83.7	1.40
5	99.0	81.3	80.5	1.20
6	93.0	87.1	81.0	0.89
7	98.1	84.6	83.0	0.44

実施例 8～12

硝酸第二鉄、硝酸コバルト、硝酸ビスマス、酸化硝酸ジルコニウム、硝酸カリウムなどの使用量をかえたほかは、実施例1と同様の条件で表面に細孔を有する SiO_2 としてシリカを50重量%含有する第3表に記載の組成の触媒を製造した。

触媒の平均孔半径、全細孔容積および比表面積は第3表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデーション反応を行なった結果および触媒の摩耗損失は第4表に示す。

実施例 13

B液として約50℃の温水643mlに硝酸コバ*

15*ルト390.6g、硝酸ニッケル

$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 195.2g、硝酸第二鉄135.5gおよび硝酸カリウム237.5gを溶解させ、50℃に溶液の温度を保持したものを使用したほかは、実施例1と同様の条件で表面に細孔を有する SiO_2 としてシリカを50重量%含有する触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積は第3表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデーション反応を行なった結果および触媒の摩耗損失は第4表に示す。

第 3 表

実施例	触 媒 の 組 成 (原子比、酸素省略)	平均細孔半径 (Å)	全細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m^2/g)
8	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_8\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}$	253	0.360	46.7
9	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_{8.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}$	264	0.356	46.3
10	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_8\text{Fe}_1\text{Bi}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}$	253	0.339	46.9
11	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_8\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.5}\text{K}_{0.07}$	264	0.360	47.1
12	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_8\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.03}$	246	0.346	48.6
13	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_4\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}$	222	0.342	47.6

第 4 表

実施例	プロピレンの反応率 (%)	アクリロニトリルの選択率 (%)	アクリロニトリルの収率 (%)	摩耗損失 (%)
8	93.3	86.2	80.4	0.79
9	95.2	86.8	82.6	1.75
10	98.0	84.1	82.4	0.45
11	97.7	86.0	84.0	0.97
12	97.6	82.0	80.0	0.45
13	98.0	83.8	82.1	0.86

実施例 14~17

B液の硝酸カリウムを硝酸ルビジウム〔 RbNO_3 〕または硝酸セシウム〔 CsNO_3 〕にかえ、その使用量をかえたほかは、また硝酸カリウムの一部を硝酸セシウムにかえたほかは、実施例1と同様の条件で表面に細孔を有し、シリカを SiO_2 として50重量%含有する第5表に記載の組成の触媒を製造した。ただし実施例15だけは※表に示す。

※さらにシリカゾルの使用量もシリカが触媒中に15 SiO_2 として45重量%含有するようにかえて触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積は第5表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデーシオン反応を行なった結果および摩耗損失は第6

第 5 表

実施例	触媒の組成 (原子比、酸素省略)	平均細孔半径 (Å)	全細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m ² /g)
14	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_8\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{Rb}_{0.05}$	256	0.349	48.5
15	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_8\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{Rb}_{0.05}$	291	0.280	43.3
16	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_8\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{Cs}_{0.03}$	255	0.354	48.9
17	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_8\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.05}\text{Cs}_{0.02}$	257	0.356	49.1

第 6 表

実施例	プロピレンの反応率 (%)	アクリロニトリルの選択率 (%)	アクリロニトリルの収率 (%)	摩耗損失 (%)
14	97.3	85.4	83.1	0.49
15	97.1	86.5	84.0	1.70
16	96.1	86.5	83.1	0.66
17	97.2	85.8	83.4	0.55

実施例 18~25

酸化テルル粉末〔 TeO 〕、五酸化バナジウム粉末A液に、二酸化チタン粉末〔 TiO_2 、ルチル型〕、〔 V_2O_5 〕、二酸化マンガン粉末〔 MnO_2 〕、酸

17

18

化クロム粉末〔 Cr_2O_3 〕、パラタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕または酸化第二スズ粉末〔 SnO_2 〕を第7表に記載の触媒の組成になるように、添加、混合し、これらをA液として使用したほかは、実施例1と同様の条件で表面に細孔を有する SiO_2 としてシリカ*

＊を50重量%含有する触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積は第7表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデーション反応を行なった結果および摩耗損失は第8表に示す。

第 7 表

実施例	触 媒 の 組 成 (原子比、酸素省略)	平均細孔半径 (Å)	全細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m^2/g)
18	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}\text{Ti}_1$	269	0.352	47.1
19	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}\text{Ti}_3$	265	0.343	50.6
20	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}\text{Te}_{0.1}$	254	0.356	47.6
21	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}\text{V}_{0.3}$	259	0.342	48.3
22	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}\text{Mn}_{0.3}$	263	0.339	46.5
23	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}\text{Cr}_{0.3}$	254	0.359	49.9
24	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}\text{W}_{0.3}$	264	0.354	48.3
25	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Zr}_{0.25}\text{K}_{0.07}\text{Sn}_{0.3}$	258	0.372	48.2

第 8 表

実施例	プロピレンの反応率 (%)	アクリロニトリルの選択率 (%)	アクリロニトリルの収率 (%)	摩耗損失 (%)
18	97.0	87.5	84.9	1.46
19	96.0	87.0	83.5	1.75
20	97.5	85.5	83.4	0.63
21	98.0	85.9	84.2	0.92
22	97.6	86.6	84.5	1.32
23	98.1	85.3	83.7	1.10
24	97.3	86.4	84.1	0.75
25	96.9	86.1	83.4	0.60

比較例 1～5

混合溶液およびスラリーの調製温度を80℃にかえた(比較例1)、スラリーの調製時にアンモニア水を加えてスラリーのpH値を5に調整した(比較例2)、シリカゾルの使用量を完成触媒中

40に SiO_2 として35重量%含有するようにかえた(比較例3)、シリカゾルの使用量を完成触媒中に SiO_2 として65重量%含有するようにかえた(比較例4)、また焼成温度を450℃にかえた(比較例5)ほかは実施例1と同様の条件でそれ

19

それ触媒を製造した。触媒の組成および製造条件は第9表のとおりである。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積、および比表面積は第10表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデーシオン反応を行なった結果および摩耗損失は第10表に示す。

比較例 6～12

硝酸コバルト、硝酸第二鉄、硝酸ビスマス、硝※

20

※酸カリウムなどの使用量をかえたり、酸化硝酸シリコニウムを使用しなかつたりしたほかは実施例1と同様の条件でこの発明の範囲外の第9表に記載の組成の触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積は第10表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデーシオン反応を行なった結果および摩耗損失は第10表に示す。

第 9 表

比較例	触 媒 の 組 成 (原子比、酸素省略)						SiO ₂ 含有量 (重量%)	スラリー調製		焼成温度 (℃)
	Mo	Co	Fe	Bi	Zr	K		温度(℃)	pH 値	
1	10	6	1	1	0.25	0.07	50	80	1以下	600
2	10	6	1	1	0.25	0.07	50	50	5	600
3	10	6	1	1	0.25	0.07	35	50	1以下	600
4	10	6	1	1	0.25	0.07	64	50	1以下	600
5	10	6	1	1	0.25	0.07	50	50	1以下	450
6	10	10	1	1	0.25	0.07	50	50	1以下	600
7	10	1	1	1	0.25	0.07	50	50	1以下	600
8	10	6	8	1	0.25	0.07	50	50	1以下	600
9	10	6	0.05	1	0.25	0.07	50	50	1以下	600
10	10	6	1	4	0.25	0.07	50	50	1以下	600
11	10	6	1	1	0	0.07	50	50	1以下	600
12	10	6	1	1	0.25	2	50	50	1以下	600

第 10 表

比較例	平均細孔半径 (Å)	全細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m ² /g)	プロピレン の反応率 (%)	アクリロニ リルの選択率 (%)	アクリロニ リルの収率 (%)	摩耗損失 (%)
1	146	0.357	39.9	89.7	79.0	70.9	1.50
2	240	0.516	42.5	95.4	84.0	80.1	10以上
3	256	0.560	34.9	96.3	86.9	83.7	10以上
4	125	0.198	63.5	90.6	76.5	69.3	0.38
5	293	0.495	63.2	99.6	73.0	72.7	7.20

21

22

比較例	平均細孔半径 (Å)	全細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m ² /g)	プロピレン の反応率 (%)	アクリロニ リルの選択率 (%)	アクリロニ リルの収率 (%)	摩耗損失 (%)
6	325	0.476	50.6	98.3	76.9	75.6	9.20
7	256	0.340	50.9	84.5	80.6	68.1	2.43
8	269	0.401	43.6	87.3	79.2	69.1	0.42
9	239	0.335	49.1	89.4	74.9	67.0	1.70
10	315	0.513	46.9	92.0	78.0	71.8	7.60
11	256	0.352	49.6	93.0	78.3	72.8	0.98
12	246	0.341	46.5	80.6	86.9	70.0	3.40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.